

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-195628

(43)Date of publication of application : 12.08.1988

(51)Int.Cl.

G02F 1/35

C03C 13/04

G02B 6/00

G02F 1/35

(21)Application number : 62-027348

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 10.02.1987

(72)Inventor : SHIBATA SHUICHI  
KITAGAWA TAKESHI  
SHIMIZU MAKOTO  
HORIGUCHI MASAHARU

## (54) OPTICAL FIBER FOR FIBER RAMAN LASER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fiber Raman laser having novel wavelength by constituting optical fiber of a core comprising glass consisting of SiO<sub>2</sub> as a primary component and also alkali metal or alkaline earth metal as an additive component.

CONSTITUTION: The optical fiber for fiber Raman laser comprises a core consisting primarily of SiO<sub>2</sub> doped with alkali metal and/or alkaline earth metal. The core contains pref. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. By using a sol-gel method based on an alkoxide as a starting material as a means for adding alkali metal or alkaline earth metal, optical fiber resulting low optical loss is obtd. in spite of the presence of alkali metal or alkaline earth metal in the optical fiber. By this constitution, a new type of light having wavelength which is not obtd. from conventional quartz optical fiber can be obtained using the fiber Raman laser apparatus.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-195628

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月12日

G 02 F 1/35  
C 03 C 13/04  
G 02 B 6/00  
G 02 F 1/35

3 0 2  
3 7 6  
3 0 6

7348-2H  
6570-4G  
B-7370-2H  
7348-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ファイバランマンレーザ用光ファイバ

⑯ 特 願 昭62-27348

⑰ 出 願 昭62(1987)2月10日

⑱ 発 明 者 柴 田 修 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電  
話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑱ 発 明 者 北 川 毅 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電  
話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑱ 発 明 者 清 水 誠 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電  
話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑱ 発 明 者 堀 口 正 治 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電  
話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑲ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
⑳ 代 理 人 弁理士 谷 義 一

明 細 書

1. 発明の名称

ファイバランマンレーザ用光ファイバ

2. 特許請求の範囲

- 1) ファイバランマンレーザ用媒質として用いられ  
る光ファイバであってコア部がSiO<sub>2</sub>を主成分と  
し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のう  
ちの一種以上をドープしたガラスからなること  
を特徴とするファイバランマンレーザ用光ファイ  
バ。
- 2) 特許請求の範囲第1項記載のファイバラン  
マンレーザ用光ファイバにおいて、前記SiO<sub>2</sub>を主成  
分とするコア部がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> またはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を  
含有することを特徴とするファイバランマンレー  
ザ用光ファイバ。

(以下余白)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光ファイバに関し、特にファイバラ  
ンマンレーザ用光ファイバに関するものである。

〔従来の技術〕

ファイバランマンレーザは、Nd:YAG レーザのよ  
うな高出力レーザの光を導波構造を有するファイ  
バ形状のレーザ媒質中に入射し、誘導ラマン散乱  
効果によって、入射光と異なる波長のレーザ光を  
取り出すものである。ファイバランマンレーザを用  
いることにより、今までにない波長のレーザ光が  
取り出せること、また、信号光の増幅等にも利用  
できる等、広範な応用が期待できる。

ファイバ形状の媒質中で誘導ラマン散乱を起こ  
しやすくするためには、媒質のラマン散乱係数が  
大きく、波長変化が大きいためにはラマンシフト  
も大きい方が望ましい。またコア断面積が小さ  
く、光損失も低い十分長い光ファイバであること  
が必要とされる。

第5図にSiO<sub>2</sub>をコアとするシングルモード光

ファイバのラマンスペクトルを示す。これはArレーザ(波長 $0.5145\mu\text{m}$ )を光源に自然ラマン散乱光を測定した例である。 $440, 485, 604, 800, 1060, 1200\text{cm}^{-1}$ にラマン散乱のピークがあり、誘導ラマン散乱では、励起光源の波長から上記波数だけシフトした波長のストークス光が出力として得られる。例えば、Nd:YAGレーザ(波長 $1.06\mu\text{m}$ )で励起すると、 $1.12, 1.14, 1.16, 1.20, 1.22\mu\text{m}$ に対応する1次のストークス光が現われる。

励起用レーザの波長から、より離れた波長の光が必要な場合にはシフト量の大きいところに強いラマン散乱のピークのあることが望ましい。現在、種々のドーパントを添加した石英系ガラス光ファイバがラマンレーザ用として探索されている。

#### [発明が解決しようとする問題点]

本発明は従来得られていない強いラマンピークを有する材料を見出して光ファイバを形成し、新しい波長の光を生じるファイバラマンレーザを提供することを目的とする。

しかし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を添加する手段としては、現在はアルコキシドを出発原料とするゾルゲル法が適用可能である。この方法は、高純度性、多孔質体を経ることにより脱水が容易であること等の特徴を有していることからアルカリ、アルカリ土類金属を含有する光ファイバでも低損失が達成できる。

#### [実施例]

以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

##### 実施例1

$\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ を主成分にし、これにアルカリ金属として $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{Li}_2\text{O}$ をそれぞれ15および5wt%、アルカリ土類金属として $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ をそれぞれ6および1wt%添加したガラスをコアに用いた光ファイバを作製し、Arレーザ(波長 $0.5145\mu\text{m}$ )を励起光源にラマン散乱特性を測定した。

第1図にラマン散乱スペクトルを示す。矢印で示すように $575\text{cm}^{-1}, 1095\text{cm}^{-1}$ に大きな散乱ピークが見られ、これらは $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合がアルカリ金属、アルカリ土類金属によって切断され、NBO(非

#### [問題点を解決するための手段]

このような目的を達成するために本発明のファイバラマンレーザ用光ファイバは、ファイバラマンレーザ用媒質として用いられる光ファイバであってコア部が $\text{SiO}_2$ を主成分とし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のうちの一種以上をドーブしたガラスからなることを特徴とする。

#### [作用]

本発明は、 $\text{SiO}_2$ を主成分とし、これにアルカリ金属またはアルカリ土類金属を添加したガラスをコアに光ファイバを構成するもので、このため、従来の石英系光ファイバでは、得られない波長の光をファイバラマンレーザにより得ることができる。

従来、この種のアルカリまたはアルカリ土類金属を含有するガラスは、通常のるつぽを用いる熔融法で作製されているため、報告されている最低損失は $3\sim 4\text{dB/km}$ (波長 $0.85\mu\text{m}$ )であり、水分も数十ppmと多く、 $1\mu\text{m}$ 以上の長波長域での低損失性に問題を残していた。

架橋酸素)が形成されたことにより生じたものである。その他の小さなピークは1個のSiに対してNBOが2個以上生じたときに見られるものである。

##### 実施例2

るつぽ法で作製した $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ を主成分とするガラス( $\text{SiO}_2$  70wt%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  9wt%,  $\text{Na}_2\text{O}$  8wt%, 残りは $\text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等)をコアにした光ファイバのラマン散乱特性を実施例1と同様の方法で測定した。

第2図にラマン散乱スペクトルを示す。 $510, 1050\text{cm}^{-1}$ に大きなピークが見られ、これらは第1図の $575, 1095\text{cm}^{-1}$ に対応するNBO(非架橋酸素)が形成されているものと考えることができる。

一般に $\text{B}_2\text{O}_3$ は、結晶化をふせぎ安定なガラスにするために添加され、アルカリ金属やアルカリ土類金属によって切断され生じたNBOを抑制すると言われている。しかし、第2図に見られる通り、ラマン特性で見る限りは大きなラマン散乱を得るための妨げにはなっておらず、むしろ $\text{B}_2\text{O}_3$ 添加に

よってガラスの安定性も向上する利点もあわせ持っていることになる。

なお、 $B_2O_3$ 添加のラマン散乱への影響は第1図と第2図を比較することによりわかるが、第1図で見られるメインピークがシフトしていること、その他の小さなピークが重なりあい、なだらかになっていること等に現われている。

第2図に示したArレーザによる自然ラマン散乱を有する $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ を主成分とする光ファイバを用い、Nd:YAGレーザ(波長 $1.064\mu m$ )を光源として誘導ラマン散乱の測定を行った。

光ファイバの長さは、 $300m$ 、コア径外径は、それぞれ、約 $100\mu m$ 、 $140\mu m$ のものである。誘導ラマン散乱を効率よく生じるためには、通常コア径が小さい方が望ましいが、この場合は原理確認を目的に、入射の容易なコア径の大きなサンプルを用いた。この測定では、ファイバ内入力平均パワーは $1W\sim 1.25W$ で、Qスイッチ、モードロック両方を併用した。

第3図に波長と出射パワーとの関係を示す。Nd

:YAGの励起波長( $1.064\mu m$ )は、図中矢印で示してある。波長 $1.135\mu m$ 、 $1.203\mu m$ に1次ストークス光による強いピークが観測されたが、これはそれぞれ、第2図自然ラマン散乱測定のもの、 $510$ 、 $1050cm^{-1}$ に対応するものである。

第4図に、光ファイバへの入射パワー(約 $1.1m$ 通過後)に対する波長 $1.135\mu m$ (二重丸)、 $1.203\mu m$ (丸)のピーク出力を示す。 $1W$ をこえるところから、急激に立ち上っており、明らかに誘導ラマン散乱が生じていることがわかる。

### 実施例3

$Si(OC_2H_5)_4$ を出発原料として、これを加水分解し、約 $50\sim 70^\circ C$ に保存して、 $SiO_2$ 微粒子を含有するゾル溶液を準備した。このゾル溶液中の微粒子は、BET法による測定から、約 $100\sim 400m^2/g$ の比表面積を有していることが判明している。このゾル溶液にアルコールで希釈した $B(OC_4H_9)_3$ 、 $Na(OC_2H_5)$ を $B_2O_3$ および $Na_2O$ の添加量が実施例2とほぼ同じになるように添加してゲル化乾燥をさせ、ロッド状の多孔質ゲルを作製した。これを $H_2O$

ガス雰囲気下で高温ガラス化して透明なガラスロッドを得、コアガラスとしてその外周部にVAD法(Vapor-Phase Axial Deposition法)でクラッド部を形成し母材とした。この母材を線引きして、比屈折率差 $\Delta n \approx 0.4\%$ のシングルモード光ファイバを得た。実施例1と同様の方法で、この光ファイバのラマン散乱スペクトルを測定した。第2図とほぼ同様のスペクトルが得られ、 $500$ および $1000cm^{-1}$ 近傍に大きなラマンのピークが見られる。

### 実施例4

実施例3と同様の方法で準備した $SiO_2$ ゾル溶液に $B(OC_4H_9)_3$ のかわりに $Al(OC_4H_9)_3$ または $Ga(OC_4H_9)_3$ を添加して、ゲル化乾燥、高温ガラス化して $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ 系および $SiO_2-Ga_2O_3-Na_2O$ 系ガラスロッドを得た。これらをコアガラスとして用いて光ファイバを作製し、ラマンスペクトルの測定を行った。 $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ 系ガラスファイバの場合と同様に、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ も大きなラマンピークを得るための妨げに

はならず通常のアルカリを含有しない石英系光ファイバでは見られないラマン散乱特性を得ることができた。

### 【発明の効果】

以上説明したように、ファイバラマンレーザ用媒質として、 $SiO_2$ に少なくとも1種以上のアルカリ金属またはアルカリ土類金属をドープしたガラスをコア部とする光ファイバを用いることにより、従来の石英系光ファイバでは得られない波長の光をファイバラマンレーザにより得ることができ

さらに、この効果は $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ を添加しても妨げられることはなく、これらの化合物の添加によってガラスとしての安定性を増すことができる利点がある。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ本発明の実施例のラマン散乱特性図、

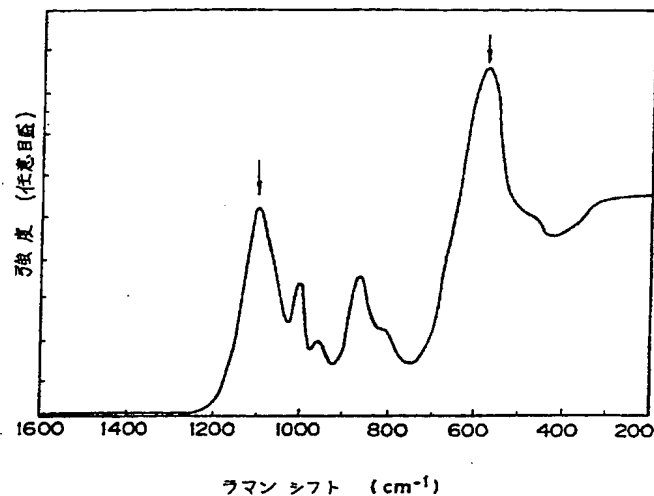
第3図は本発明実施例における出射パワーと波長との関係を示す特性図、

第4図は本発明実施例における入射パワーと出射パワーとの関係を示す特性図、

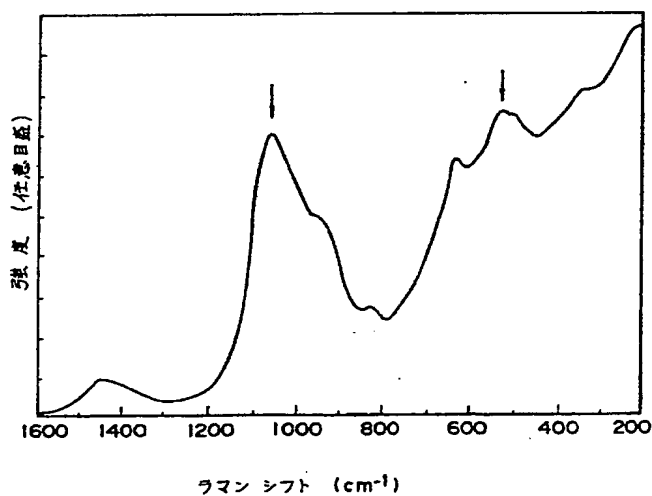
第5図は従来の純石英をコアとする光ファイバのラマン散乱特性図である。

特許出願人 日本電信電話株式会社

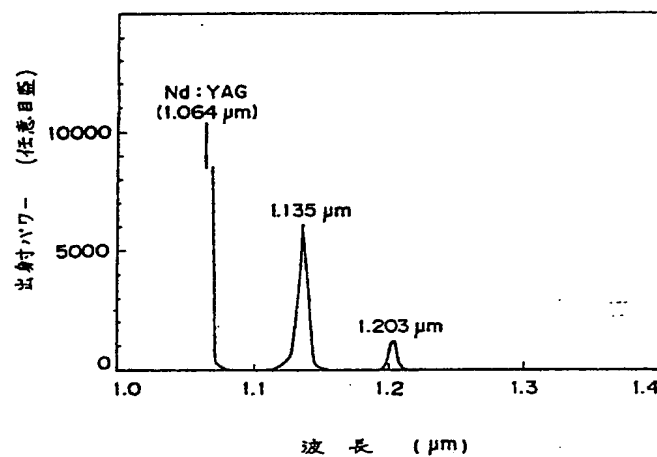
代理人 弁理士 谷 義 一



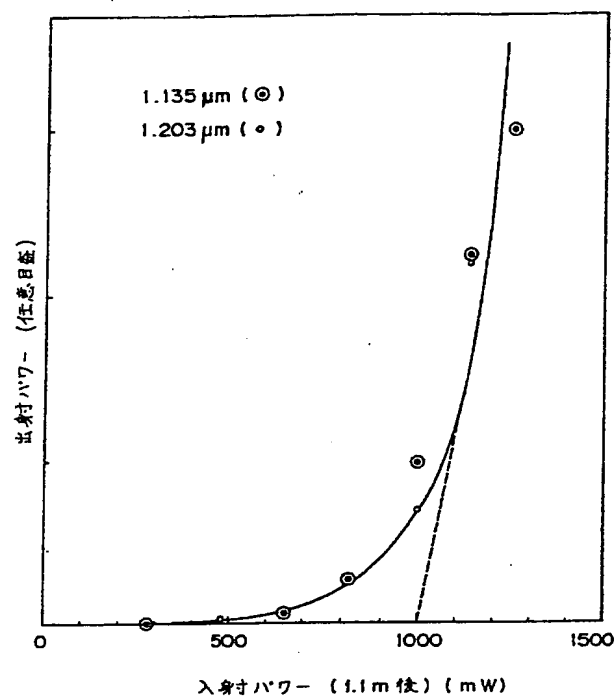
第 1 図



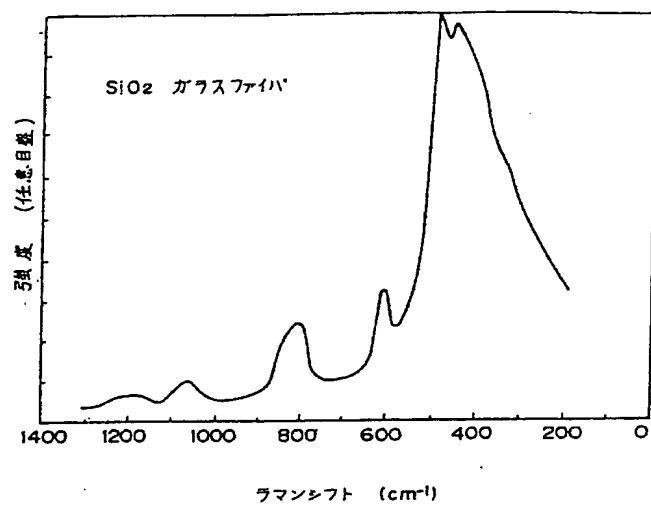
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図